

51

Int. Cl.:

F 25 j, 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 17 g, 2/01

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 154 965

Aktenzeichen: P 21 54 965.5

Anmeldetag: 5. November 1971

Offenlegungstag: 10. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Zerlegung von Gasgemischen

61

Zusatz zu: 2 131 341

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Linde AG, 6200 Wiesbaden

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Streich, Martin, Dipl.-Phys., 6000 Nieder-Eschbach;  
Juncker, Friedrich, Dipl.-Ing., 6000 Bergen-Enkheim

DT 2 154 965

Kennwort: Doppelsäulen-Kreislauf II

Erfinder: M. Streich, F. Juncker

### Verfahren zur Zerlegung von Gasgemischen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Zerlegung von Gasgemischen aus Komponenten mit sehr unterschiedlichen Dampfdrücken, bei denen die Konzentration der höhersiedenden Komponente wesentlich größer ist, als die Konzentration der tiefersiedenden Komponente, nach dem Doppelsäulaverfahren in einer Mitteldruck- und einer Niederdruckkolonne, bei dem ein Teil der höhersiedenden Komponente durch eine Vorabtrennung gewonnen wird und bei dem aus den Kolonnensümpfen und vom Kopf der Niederdruckkolonne Produktströme abgezogen werden, nach Patentanmeldung P 21 31 341.7.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes erfolgt die Vorabtrennung des Teils der höhersiedenden Komponente in dem verlängerten Unterteil der Mitteldruckkolonne und aus der Mitteldruckkolonne wird ein Prozeßstrom mit mittlerer Konzentration der zu zerlegenden Komponenten als Kreislauf abgezogen, verdichtet, abgekühlt, verflüssigt und teils in die Mitteldruckkolonne und/oder Niederdruckkolonne an Stellen mittlerer Konzentration entspannt, teils als Rücklaufflüssigkeit für die Vorabtrennung in das verlängerte Unterteil der Mitteldruckkolonne entspannt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, dieses Verfahren energiesparender durchzuführen, insbesondere die Vorabtrennung wirkungsvoller zu gestalten und die Gleichgewichtsstörungen in der Mitteldruckkolonne zu verringern.

309819/0543

- 2 -

BAD ORIGINAL

Es wurde nun ein Verfahren zur Zerlegung von Gasgemischen aus Komponenten mit sehr unterschiedlichen Dampfdrücken, bei denen die Konzentration der höhersiedenden Komponente wesentlich größer ist als die Konzentration der tiefersiedenden Komponente, nach dem Doppelsäulenverfahren in einer Mitteldruck- und einer Niederdruckkolonne, gefunden, bei dem ein Teil der höhersiedenden Komponente durch eine Vorabtrennung gewonnen wird und aus den Kolonnensümpfen und vom Kopf der Niederdruckkolonne Produktströme abgezogen werden und bei dem die Vorabtrennung des Teils der höhersiedenden Komponente in dem verlängerten Unterteil der Mitteldruckkolonne erfolgt und aus der Mitteldruckkolonne ein Prozeßstrom mit mittlerer Konzentration der zu zerlegenden Komponenten als Kreislauf abgezogen, verdichtet, abgekühlt und verflüssigt wird.

Nach der Erfindung bildet dieser Prozeßstrom einen Kreislauf oder Teil eines Kreislaufs und wird teils in die Mitteldruckkolonne und teils in die Niederdruckkolonne jeweils an Stellen mittlerer Konzentration entspannt.

Der Unterschied gegenüber dem Verfahren der Hauptanmeldung besteht also darin, daß keine Kreislaufflüssigkeit als Rücklauf für die Vorabtrennung in das verlängerte Unterteil der Mitteldruckkolonne entspannt wird. Bei der einfachsten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in die Mitteldruck- und Niederdruckkolonne entspannte Menge Kreislaufflüssigkeit entsprechend erhöht. Ein entsprechender Teil kann aber auch als Teilstrom abgetrennt, entspannt und im Wärmeaustausch gegen sich selbst zum Kreislaufverdichter zurückgeführt werden. In diesem Fall wird sie mit dem aus der Mitteldruckkolonne abgezogenen Kreislaufmedium vereinigt. Bei einer anderen Ausführungsform wird die gesamte Kreislaufflüssigkeit entspannt und teilweise gegen sich selbst verdampft. Danach erfolgt in einem Abscheider eine Auftrennung in eine gasförmige und in eine flüssige Phase. Die gasförmige Phase wird wieder verflüssigt und jeweils an Stellen mittlerer Konzentration in die Mitteldruck- und Niederdruckkolonne geleitet. Die flüssige Phase wird mit dem aus der Mitteldruckkolonne abgezogenen

309819/0543

BAD ORIGINAL

Kreislaufmedium vereinigt und zum Kreislaufverdichter zurückgeführt. In allen Fällen ist es vorteilhaft, den Kreislaufstrom vor seiner Aufteilung und Entspannung auf eine Temperatur unterhalb der Temperatur des Sumpfes der Mitteldruckkolonne abzukühlen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Rohgas soweit abgekühlt, daß es bei der Drosselung in die Mitteldruckkolonne nahezu vollständig flüssig ist. Da somit bei der Drosselung fast nur noch Flüssigkeit anfällt, wird die gesamte Trennung oberhalb der Rohgasaufgabe entlastet und dafür bis zu 15 % mehr an der höhersiedenden Komponente am Sumpf der Mitteldruckkolonne als Produkt gewonnen. Die Vorabtrennung arbeitet wirkungsvoller. Wegen dieser Entlastung genügt es, als Waschflüssigkeit für den Mittel- und Unterteil der Mitteldruckkolonne die aus dem Oberteil herablaufende Flüssigkeit zu benutzen. Bei der Zerlegung eines  $\text{CO}_2$ -haltigen Gemisches aus Stickstoff und Methan spült die Rücklauf Flüssigkeit das  $\text{CO}_2$  in den Sumpf der Mitteldruckkolonne.

Der aus der Mitteldruckkolonne mit mittlerer Konzentration abgezogene Prozeßstrom enthält etwa 30 bis 70, vorzugsweise 35 bis 55 % tiefersiedende Komponente. Der Kreislauf kann auch unter überkritischem Druck betrieben werden.

Zwei Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens sollen anhand der beigefügten Zeichnungen erläutert werden.

Es zeigen:

- Fig. 1 eine Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Abzweigung, Entspannung und Verdampfung eines Teilstromes des Kreislaufstromes gegen sich selbst,
- Fig. 2 eine Ausführungsform, bei der der gesamte Kreislaufstrom entspannt und teilweise gegen sich selbst verdampft wird,

7

Fig. 3 bis 5 abgeänderte Verfahrensführungen des Produktstromes aus dem Sumpf der Niederdruckkolonne.

Beschrieben wird im folgenden ein Verfahren zur Abtrennung von Stickstoff aus Erdgas, welches im wesentlichen aus 85 Mol%  $\text{CH}_4$  und 15 Mol%  $\text{N}_2$  besteht. Der Rohgasdruck kann zwischen 26 und etwa 80 ata liegen, gegebenenfalls noch höher. Das von Wasser befreite Rohgas strömt bei dem in Fig. 1 dargestellten Verfahren durch Leitung 1 in die Anlage und wird im Wärmeaustauscher 2 und Sumpferhitzer 3 zumindest teilweise verflüssigt. Im Wärmeaustauscher 10 wird es vollständig verflüssigt und durch das Drosselventil 4 in die Mitteldruckkolonne 6 entspannt. In dem verlängerten Unterteil 5 der Mitteldruckkolonne 6 erfolgt eine Vorzerlegung des Rohgases in flüssiges  $\text{CH}_4$  im Kolonnensumpf und eine an  $\text{N}_2$  angereicherte gasförmige Fraktion. Als Rücklauf- flüssigkeit oberhalb der Rohgasaufgabestelle dient die aus dem Oberteil der Mitteldruckkolonne 6 herabfließende Flüssigkeit. Falls im Rohgas  $\text{CO}_2$  enthalten ist, wird es bei der Vorzerlegung in den Sumpf gewaschen und verläßt mit der Sumpfflüssigkeit die Anlage, ohne die weitere Stickstoffabtrennung zu behindern.

Aus der Mitteldruckkolonne 6 wird durch Leitung 9 Kreislaufmedium abgezogen, welches 39 bis 40 Mol% Stickstoff enthält. Es wird mit einem Teilstrom in Leitung 52, auf den weiter unten eingegangen werden wird, vereinigt und strömt in Leitung 56 durch die Wärmeaustauscher 10 und 2 zum Kreislaufverdichter 11. Hier wird es auf etwa 45 ata verdichtet und im Nachkühler 12 auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Es strömt dann in Leitung 13 durch die Wärmeaustauscher 2, 3, 10 und 55, wobei es abgekühlt, verflüssigt und tiefgekühlt wird. Danach wird ein Teilstrom durch Leitung 54 abgezweigt. Dieser Teilstrom wird weiter

309819/0543

aufgeteilt in die Leitungen 15 und 52. Der Teilstrom in Leitung 15 wird durch Drosselventil 16 erfindungsgemäß an einer Stelle mittlerer Konzentration in die Mitteldruckkolonne 6 entspannt. Der Teilstrom in Leitung 52 wird im Drosselventil 53 ebenfalls auf den Druck der Mitteldruckkolonne 6 entspannt und gegen sich selbst im Wärmeaustauscher 55 angewärmt. Er bildet somit eine Kältequelle für die Abkühlung des Kreislaufs. Er wird, wie bereits beschrieben, mit dem aus der Mitteldruckkolonne 6 durch Leitung 9 abgezogenen Kreislaufmedium vereinigt und strömt zurück zum Kreislaufverdichter 11. Der Rest des Kreislaufs strömt in Leitung 17 durch den Wärmeaustauscher 20, wo er weiter abgekühlt wird. Er wird schließlich im Drosselventil 18 an einer Stelle mittlerer Konzentration erfindungsgemäß in die Niederdruckkolonne 19 entspannt.

Vom Sumpf des verlängerten Unterteils 5 der Mitteldruckkolonne 6 wird durch Leitung 21 flüssiges Methan abgezogen. Ein Teil strömt durch Leitung 22 und den Sumpferhitzer 3 in den Sumpf zurück, der Rest wird durch die Pumpe 24 auf höheren Druck verdichtet, bevor er im Wärmeaustauscher 2 verdampft wird und durch Leitung 23 die Anlage als Produktstrom verläßt. Die Druckerhöhung in der Pumpe 24 hängt vom Rohgasdruck ab. Ein Rohgasdruck von 48 ata erlaubt ohne weiteres eine Druckerhöhung vom Kolonnendruck 25 ata auf etwa 32 ata.

Vom Kopf der Mitteldruckkolonne 6 wird durch Leitung 27 gasförmiger Stickstoff abgezogen, im Verdampfer-Kondensator 28 verflüssigt und z.T. als Waschflüssigkeit auf den Kopf der Mitteldruckkolonne 6 gegeben. Der restliche flüssige Stickstoff strömt durch Leitung 29 in den Stickstofftiefkühler 30, wonach er durch das Drosselventil 31 als Waschflüssigkeit auf den Kopf der Niederdruckkolonne 19 aufgegeben wird.

309819/0543

Durch Leitung 32 wird vom Kopf der Niederdruckkolonne 19 gasförmiger Produktstickstoff abgezogen, in den Wärmeaustauschern 30, 20, 55, 10 und 2 auf Umgebungstemperatur angewärmt und aus der Anlage entfernt. Das sich im Sumpf der Niederdruckkolonne 19 sammelnde flüssige Methan wird durch Leitung 33 abgezogen. Ein Teil gelangt durch Leitung 34 in den Verdampfer-Kondensator 28, wo er verdampft und wird in die Niederdruckkolonne 19 zurückgeleitet wird. Der andere Teil strömt durch Leitung 35 zur Pumpe 36, in der er auf etwa 10 ata verdichtet wird. In den Wärmeaustauschern 20, 55, 10 und 2 wird er anschließend verdampft und auf Umgebungstemperatur angewärmt.

Die Ausführungsform nach Fig. 2 ist derjenigen von Fig. 1 weitgehend ähnlich und die Beschreibung wird auf die unterschiedlichen Verfahrensmerkmale beschränkt. Die Wärmeaustauscher 20 und 55 der Fig. 1 sind hier durch die Wärmeaustauscher 42, 47 und 48 ersetzt. Das Kreislaufgas in Leitung 13, welches vom Kreislaufkompressor 11 kommt, wird im Wärmeaustauscher 42 tiefgeköhlt und im Drosselventil 43 etwa auf den Druck der Mitteldruckkolonne 6 entspannt. Es verdampft anschließend im Wärmeaustauscher 42 teilweise gegen sich selbst. Das Flüssigkeits-Gas-Gemisch strömt in den Abscheider 44, wo die flüssige von der gasförmigen Phase getrennt wird. Der Abscheider 44 wird so angeordnet, daß die Gasphase die gleiche Zusammensetzung hat, wie das Kreislaufgas bei dem Verfahren nach Fig. 1 oder bei dem Verfahren nach der Hauptanmeldung. Die Gasphase wird durch Leitung 45 vom Abscheider 44 abgezogen und <sup>verflüssigt</sup> in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein Teilstrom in Leitung 49 wird erfindungsgemäß an einer Stelle mittlerer Konzentration in die Mitteldruckkolonne 6 geleitet. Der andere Teilstrom in Leitung 46 durchläuft die Wärmeaustauscher 47, 48 und das Drosselventil 18 und gelangt ebenfalls erfindungsgemäß an einer Stelle mittlerer Konzentration in die Niederdruckkolonne 19. Die flüssige Phase im Abscheider 44 ist an schwereren Bestandteilen angereichert. Sie wird durch Leitung 51 abgezogen und mit dem durch/von der Mitteldruckkolonne 6 ab-

Leitung 9  
30981970543

gezogenen Kreislaufmedium vereinigt. Das Verfahren ermöglicht es also, mit der Kreislaufkonzentration von der Rohgaszusammensetzung und der Rektifikationsführung relativ unabhängig zu werden. Es kann somit sowohl bei höheren Konzentrationen des leichter siedenden Stoffes im Rohgas angewendet werden, als auch mit niedrigerem Kreislaufdruck durchgeführt werden, da ein Kreislauf mit schwereren Bestandteilen leichter kondensierbar ist. Im Gegensatz zum Verfahren nach Fig. 1 wird ein Teil der im Kopf der Mitteldruckkolonne 6 kondensierten Flüssigkeit aufgefangen und durch Leitung 50 von der Mitteldruckkolonne 6 abgezogen. Nach Durchströmen der Wärmeaustauscher 42 und 47 gelangt sie in die Niederdruckkolonne 19. Diese Verfahrensweise ist auch bei dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 möglich. In den Fig. 3 bis 5 sind verschiedene Möglichkeiten dargestellt, wie der aus dem Sumpf der Niederdruckkolonne 19 abgezogene flüssige Methanproduktstrom weiter behandelt werden kann. Bei der Verfahrensweise nach Fig. 3 wird der durch die Pumpe 36 auf erhöhten Druck gebrachte unterkühlte Produktstrom durch einen Zwischenkühler 37 im Oberteil der Mitteldruckkolonne 6 geleitet. Bei der Verfahrensweise nach Fig. 4 wird mit dem unterkühlten Produktstrom in einem besonderen Wärmeaustauscher 38 der Kreislaufteil weiter abgekühlt, der in die Mitteldruckkolonne 6 geleitet wird. In beiden Fällen werden dadurch die Arbeitsbedingungen für die Rektifikation verbessert.

Fig. 5 zeigt eine weitere Möglichkeit. Die aus dem Sumpf der Niederdruckkolonne 19 abgezogene Flüssigkeit wird durch die Pumpe 36 auf erhöhten Druck gebracht, etwa auf den Druck der Mitteldruckkolonne 6, 25 ata. Ein Teilstrom dieser Flüssigkeit in Leitung 40 wird im Drosselventil 41 wieder auf etwa 10 ata abgedrosselt, und zwar so viel, wie für die Kältebilanz in den Wärmeaustauschern 20, 55, 10 und 2 bzw. 47, 42, 10 und 2 erforderlich ist, in denen dieser Teilstrom verdampft und angeordnet wird. Der nicht gedrosselte Teilstrom in Leitung 39 strömt nach Passieren der Wärmeaustauscher 20, 55 und 10 bzw.



8

47, 42 und 10 in die aus dem verlängerten Unterteil 5 der Mitteldruckkolonne 6 abgezogene Flüssigkeit in Leitung 23. Auf diese Weise kann die Menge der durch Leitung 23 abgezogenen Druckfraktion vergrößert und somit der Aufwand für eine evtl. erforderliche Nachverdichtung der Produktströme verringert werden.

Ba/mw :  
14.10.1971

- 9 -

309819/0543

Ansprüche

1. Verfahren zur Zerlegung von Gasgemischen aus Komponenten mit sehr unterschiedlichen Dampfdrücken, bei denen die Konzentration der höhersiedenden Komponente wesentlich größer ist als die Konzentration der tiefersiedenden Komponente, nach dem Doppelsäulenverfahren in einer Mitteldruck- und Niederdruckkolonne, bei dem ein Teil der höhersiedenden Komponente durch eine Vorabtrennung gewonnen wird und aus den Kolonnensümpfen und vom Kopf der Niederdruckkolonne Produktströme abgezogen werden und bei dem die Vorabtrennung des Teils der höhersiedenden Komponente in dem verlängerten Unterteil der Mitteldruckkolonne erfolgt und aus der Mitteldruckkolonne ein Prozeßstrom mit mittlerer Konzentration der zu zerlegenden Komponenten als Kreislauf abgezogen, verdichtet, abgekühlt und verflüssigt wird, nach Patentanmeldung P 21 31 341.7, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Prozeßstrom (9) einen Kreislauf oder Teil eines Kreislaufs (13) bildet und teils in die Mitteldruckkolonne und teils in die Niederdruckkolonne jeweils an Stellen mittlerer Konzentration entspannt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von dem gesamten Kreislaufstrom (13) ein Teilstrom (51, 52) abgetrennt, entspannt und im Wärmeaustausch gegen sich selbst zum Kreislaufverdichter zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Kreislaufstrom (13) entspannt, im Wärmeaustausch gegen sich selbst geführt, teilweise verdampft und in einem Abscheider (44) in eine flüssige und in eine gasförmige Phase getrennt wird, wonach die gasförmige Phase ganz oder teilweise verflüssigt, teils in die Mitteldruckkolonne, teils in die Niederdruckkolonne geleitet wird, während die flüssige Phase mit dem aus der Mitteldruckkolonne abgezogenen Prozeßstrom (9) vereinigt wird.

309819/0543

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kreislaufstrom vor seiner Aufteilung und Entspannung auf eine Temperatur unterhalb der Temperatur des Sumpfes der Mitteldruckkolonne abgekühlt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Produktstrom aus dem Sumpf der Niederdruckkolonne durch eine Pumpe auf erhöhten Druck gebracht und durch einen Zwischenkühler im Oberteil der Mitteldruckkolonne geleitet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Produktstrom aus dem Sumpf der Niederdruckkolonne durch eine Pumpe auf erhöhten Druck gebracht wird und den Kreislaufstrom vor seiner Entspannung in die Mitteldruckkolonne tiefkühlt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Produktstrom aus dem Sumpf der Niederdruckkolonne durch eine Pumpe auf erhöhten Druck gebracht wird und ein Teilstrom wieder auf niedrigeren Druck abgedrosselt wird, um bei seiner Verdampfung die Abkühlung der Gegenströme zu erleichtern.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorabtrennung des Teils der höher-siedenden Komponente in einer separaten Kolonne bei etwas erhöhtem Druck erfolgt.

Ba/mw  
14.10.1971

309819/0543

<sup>M</sup>  
Leerseite

Fig. 1

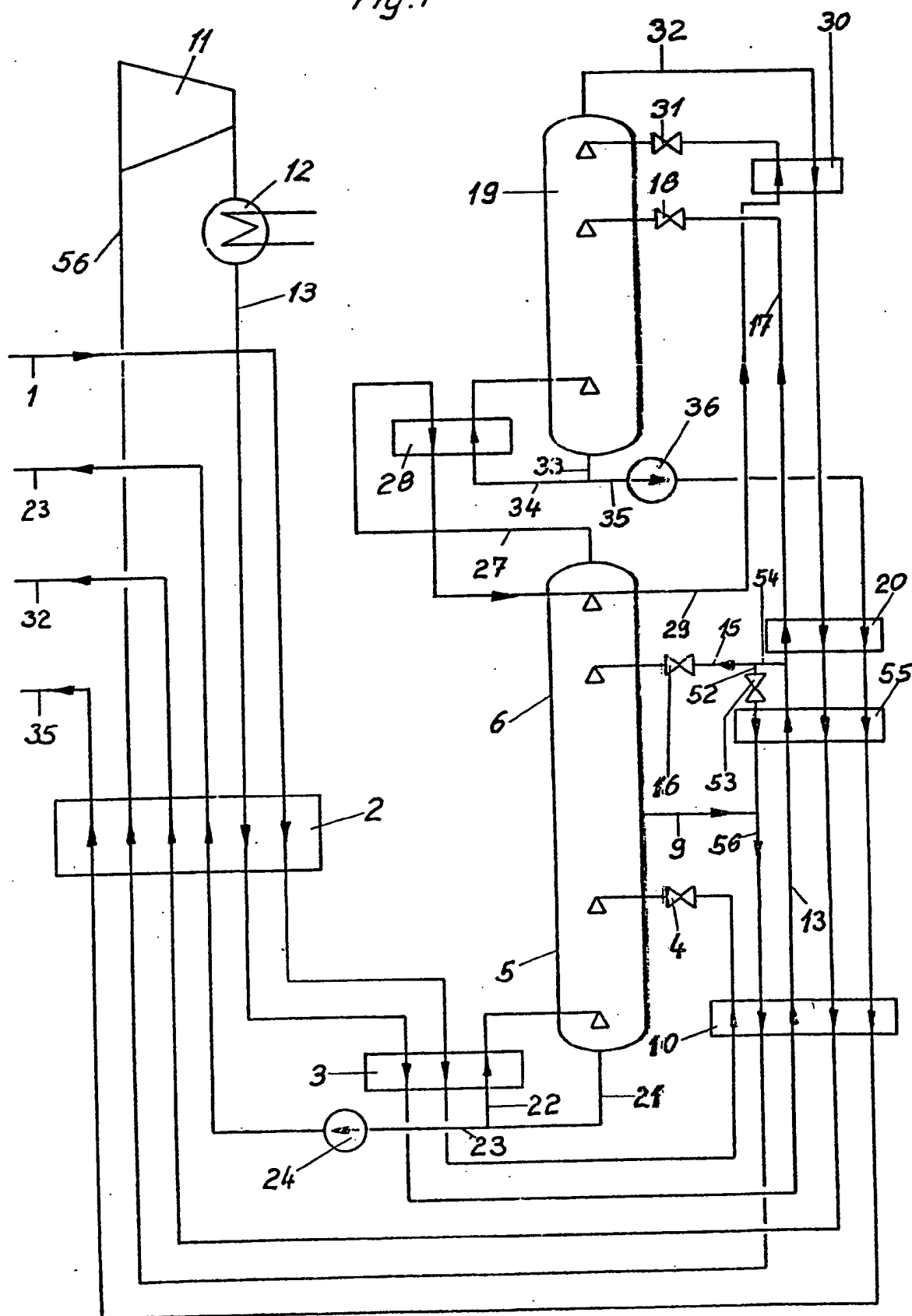
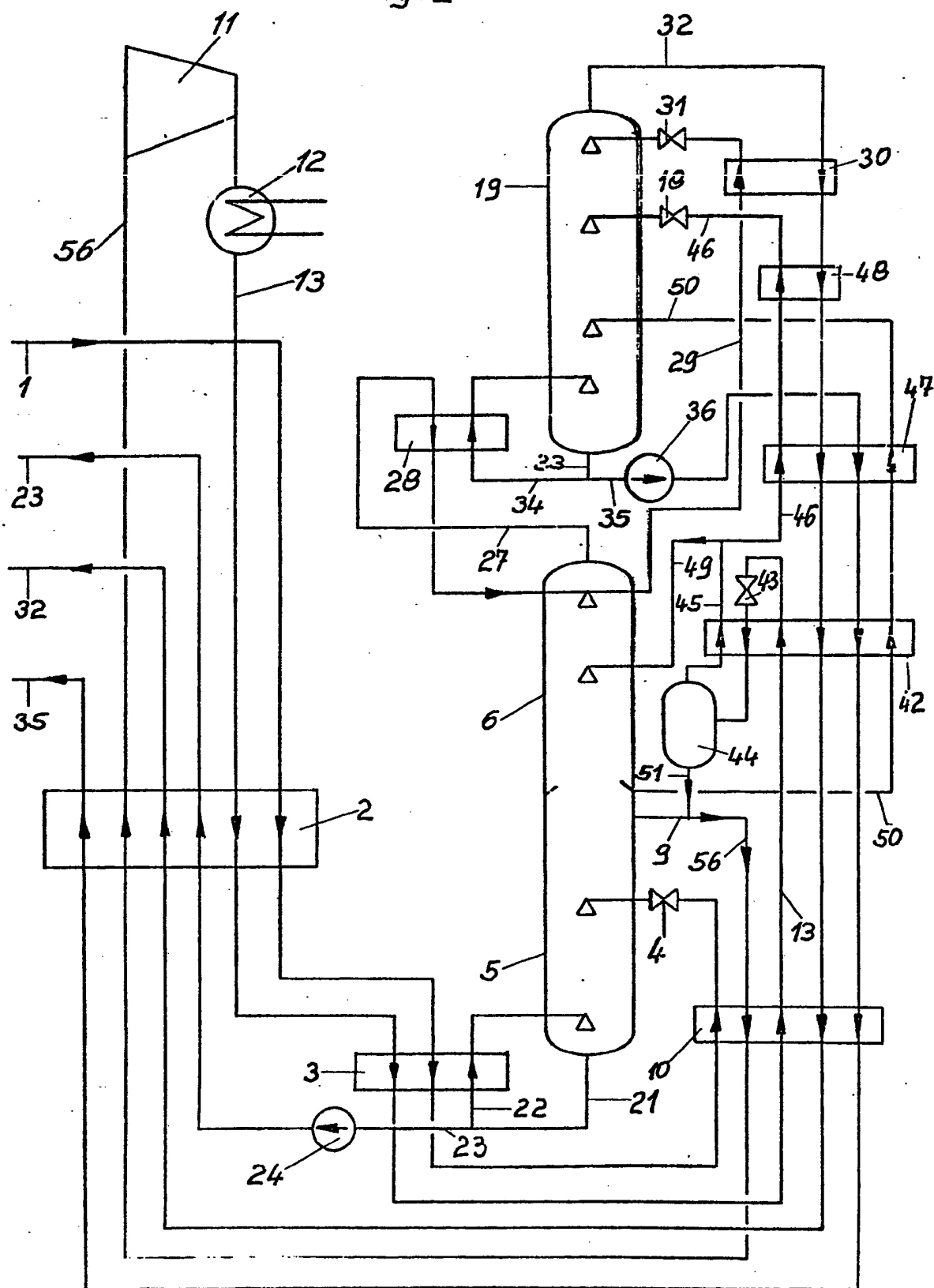


Fig. 2



309819/0543

Fig. 3

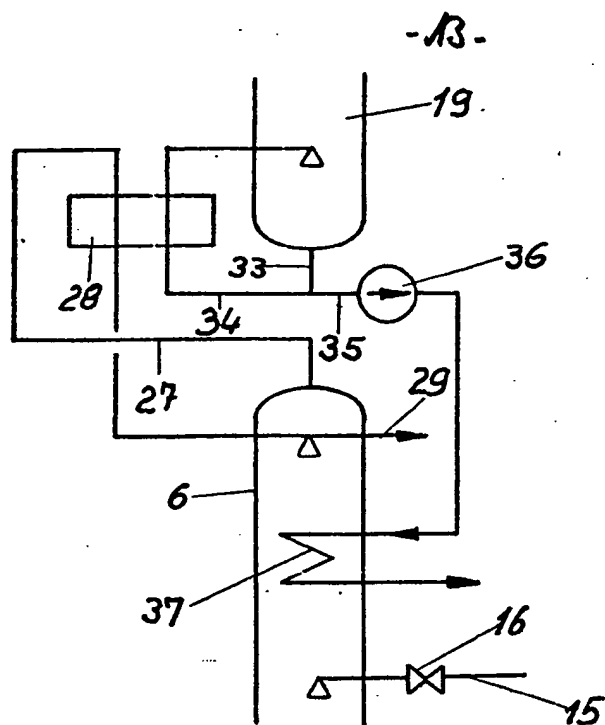
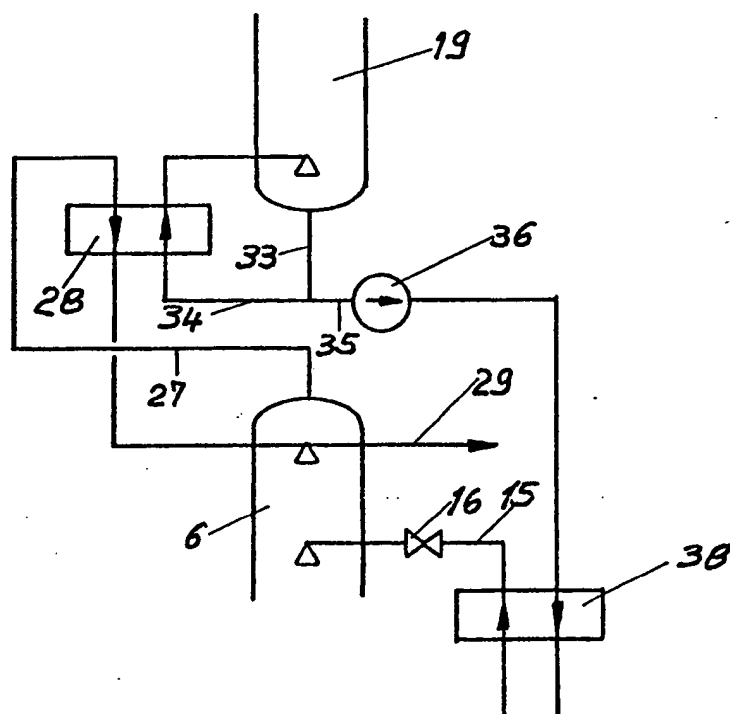


Fig. 4



309819/0543

Fig. 5

